



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 610 848 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **94101801.2**

⑤① Int. Cl.⁵: **C04B 35/58**

⑳ Anmeldetag: **07.02.94**

③① Priorität: **11.02.93 DE 4304033**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.94 Patentblatt 94/33

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

⑦② Erfinder: **Riedel, Günter, Dr.**
Am Flachsland 54
D-65779 Kelkheim (DE)
Erfinder: **Krüner, Hartmut, Dr.**
Taunusstrasse 52
D-65817 Eppstein (DE)
Erfinder: **Boberski, Cornella, Dr.**
Sulzbacher Strasse 33

D-65835 Liederbach (DE)
Erfinder: **Hessel, Friedrich, Dr.**
Raiffeisenstrasse 18
D-55124 Mainz (DE)
Erfinder: **Böcker, Wolfgang, Dr.**
Am Königsberg 9
D-65817 Eppstein (DE)
Erfinder: **Heinrich, Jürgen, Dr.**
Geschwister-Scholl-Strasse 37
D-95100 Selb (DE)
Erfinder: **Steiner, Matthias**
Längenauer Strasse 6
D-95100 Selb (DE)
Erfinder: **Dötsch, Petra**
Martin-Pöhlmann-Strasse 18
D-95100 Selb (DE)
Erfinder: **Rosenfelder, Ottmar, Dr.**
Lindenfelsstrasse 40
D-95100 Selb (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten keramischen Bauteilen aus Siliziumnitrid mit hoher mechanischer Festigkeit.**

⑤⑦ Bei dem Verfahren zur Herstellung einer homogenen und feinkristallinen Siliziumnitridkeramik, wird keramisches Pulver gemahlen, mit Formgebungshilfsmitteln gemischt, die Mischung zu Formteilen geformt und die Formteile anschließend unter Stickstoffatmosphäre gesintert. Das Sintern erfolgt erfindungsgemäß in einem Mehrstufenprozess bei Temperaturen T_{\max} im Bereich von 1700 bis 1900 °C unter Anwendung von Gasdrücken im Bereich von 0,3 bis 50 MPa. In einer ersten Temperaturstufe wird eine Temperatur von 0,9 bis $0,96 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 10 bis 50 min bei einem N_2 -Druck von 0,2 bis 1,2 MPa gehalten während in einer zweiten Temperaturstufe eine Temperatur von 0,97 bis $0,985 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 20 bis 80 min bei einem N_2 -Druck von 3 bis 6 MPa gehalten wird. Danach erfolgt die Temperaturerhöhung auf T_{\max} und die Druckerhöhung auf 7 bis 50 MPa.

EP 0 610 848 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen und feinkristallinen Siliziumnitridkeramik, bei dem keramisches Pulver gemahlen, mit Formgebungshilfsmitteln gemischt, die Mischung zu Formteilen geformt und die Formteile anschließend unter Stickstoffatmosphäre gesintert werden. Die Erfindung betrifft auch nach dem Verfahren hergestellte Formteile.

Aus der DE-A-42 34 794 ist bereits bekannt, daß zur Herstellung von Bauteilen aus Siliziumnitrid, die aufgrund ihrer hohen Festigkeit ganz besonderen mechanischen Belastungen gewachsen sind, viele verschiedene Verfahrensparameter optimal aufeinander abgestimmt werden müssen. Insbesondere müssen während des Sinterschrittes die jeweils eingestellte Temperatur und der jeweils eingestellte Stickstoffüberdruck in Abhängigkeit von der sich langsam erhöhenden Dichte des Formteils eingestellt werden.

Die EP-A-079 678 beschreibt bereits ein Verfahren zum Sintern von Siliziumnitridkeramik mit Sinteradditiven in Form von Oxiden der Elemente Mg, Al, Y, Ce oder Be und/oder Nitriden oder Kärbiden von Elementen der Gruppen IVa, Va und VIa des PSE. Das beschriebene Sinterverfahren zeichnet sich durch eine kontinuierlich Temperatursteigerung und eine dreistufige Druckführung aus. Da aber im Rahmen dieser Vorschrift eine kombinierte Haltezeit für Druck und Temperatur nicht vorgesehen ist, erreichen die danach hergestellten Bauteile nur ein mittleres Festigkeitsniveau.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die einzelnen Prozeßschritte der keramischen Herstellungstechnologie von Formteilen aus Siliziumnitrid so zu gestalten und die technologischen Parameter des Gesamtprozesses so zu definieren, daß bei den auf diese Weise hergestellten Bauteilen eine homogene Verteilung der Sinteradditive sowie ein feinkristallines Gefüge verwirklicht sowie Anzahl und Größe der bruchauslösenden Strukturdefekte soweit reduziert werden, damit ein Festigkeitsniveau ≥ 900 MPa, bei Verwendung von besonders eingestellten Rohpulvermischungen insbesondere ≥ 1200 MPa, reproduzierbar erreicht wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, daß das Sintern in einem Mehrstufenprozess bei Temperaturen im Bereich von 1700 bis 1900 °C in Stickstoffatmosphäre unter Anwendung von Gasdrücken im Bereich von 0,2 bis 50 MPa erfolgt, wobei in einer ersten Temperaturstufe eine Temperatur von 0,9 bis $0,96 \cdot T_{\max}$, vorzugsweise $0,945 \cdot T_{\max}$, über eine Zeitdauer von 10 bis 50 min, vorzugsweise 12 bis 25 min, bei einem N_2 -Druck von 0,2 bis 1,2 MPa, vorzugsweise von 0,3 bis 0,6 MPa, eingehalten wird und wobei in einer zweiten Temperaturstufe eine Temperatur von 0,97 bis $0,985 \cdot T_{\max}$, vorzugsweise von $0,975 \cdot T_{\max}$, über eine Zeitdauer von 20 bis 80 min, vorzugsweise von 30 bis 50 min, bei einem N_2 -Druck von 3 bis 6 MPa, vorzugsweise von 4 bis 5 MPa, eingehalten wird, und daß danach die Temperaturerhöhung auf T_{\max} und die Druckerhöhung auf 7 bis 50 MPa, vorzugsweise auf 7 bis 10 MPa, erfolgt.

Die Druckhaltezeit auf der Endstufe beträgt 30 bis 100 min, vorzugsweise 60 bis 90 min. Die Aufheizgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 5 bis 35 K/min und die Druckerhöhung erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 0,25 bis 1,2 MPa/min, vorzugsweise von 0,5 bis 1,1 MPa/min. Das Aufheizen bis zu Temperaturen im Bereich von 800 bis 1200 °C erfolgt unter Vakuum und danach bis zur ersten Temperaturstufe unter einem N_2 -Druck von 0,3 bis 0,6 MPa.

Ein mehrstufiger Sinterzyklus mit unterschiedlichen N_2 -Drücken wird auch in der bereits eingangs erwähnten DE-A-42 34 794 beschrieben. Die jeweilige Höhe des maximalen Gasdruckes wird nach der Lehre dieser Schrift in Abhängigkeit von der erreichten Verdichtung der Formkörper, abgeleitet vom Schwindungsverlauf der Dilatometerkurven, so eingestellt, daß der Gasdruck 0,1 bis $0,3 \cdot P_{\max}$ bei Erreichen von 85 % der theoretischen Dichte und 0,2 bis $0,4 \cdot P_{\max}$ bei Erreichen von 93 % der theoretischen Dichte beträgt, wobei P_{\max} im Bereich von 5 bis 10 MPa liegen soll.

Demgegenüber liegt nach der vorliegenden Erfindung der Druck jedoch bei einer erreichten Dichte von 90 % nur im Bereich von 0,03 bis $0,086 \cdot P_{\max}$. Eine Verdichtung von 85 % wird erfindungsgemäß demzufolge unterhalb von $0,1 \cdot P_{\max}$ erreicht. Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt eine Verdichtung von 93 % der theoretischen Dichte nach Einstellung der zweiten Temperaturstufe und Druckerhöhung auf 0,42 bis $0,86 P_{\max}$ vor. Die Verknüpfung der Parameter Temperatur, Stickstoffdruck und Zeit erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise so, daß bei Verweilzeiten oberhalb 1700 °C im Bereich von 75 bis 135 min hochdichte, homogene und feinkristalline Si_3N_4 -Formteile hergestellt werden können.

Unter dem Begriff Stickstoffatmosphäre ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung reiner Stickstoff oder eine Atmosphäre zu verstehen, die im wesentlichen aus Stickstoff besteht und bei der als weitere Bestandteile nichtoxidierende Gase wie Edelgase oder Wasserstoff vorhanden sein können. Die vorgeschriebenen Druckangaben verstehen sich jeweils als Gesamtdruck und nicht als Partialdruck.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich ferner als besonders vorteilhaft herausgestellt, daß Si_3N_4 -Ausgangspulver mit hoher Reinheit und guter Sinterreaktivität eingesetzt werden, wobei auch Sinteradditive in Form von Al_2O_3 und mindestens eines weiteren Oxides der Gruppe IV b des Periodensystems zugesetzt werden. Die Mischung wird in wäßriger Suspension dispergiert, gemischt und gemahlen bezie-

hungsweise deagglomeriert. Vorzugsweise erfolgt das Vordispersieren unter intensivem Rühren und der Misch-Mahlvorgang in Mahlaggregaten, um die Beseitigung von Agglomeraten $\geq 2\mu\text{m}$ zu ermöglichen und eine homogene Mischung der Einzelkomponenten zu erreichen. Entgegen der allgemeinen Vorstellung, daß eine möglichst hohe Zerkleinerungsintensität zu homogenen Sinterkörpern mit hoher Festigkeit führt, konnte gezeigt werden, daß durch die Kombination einer pH-Wert-Kontrolle während des gesamten Aufbereitungsprozesses mit der Zugabe von organischen Dispergiermitteln zur gezielten Einstellung negativer Zetapotentialen der anorganischen Feststoffpartikel und der Begrenzung der eingebrachten Zerkleinerungsenergie während der Aufbereitung unter Anwendung der erfindungsgemäßen Sinterbedingungen die aufgabengemäß angestrebten Bauteileigenschaften erreicht werden können.

Durch den schonenden Mahlvorgang wird gewährleistet, daß die Sauerstoffaufnahme während der Aufbereitung im wäßrigen Medium kleiner als 0,75 %, vorzugsweise $\leq 0,5$ %, bleibt. Der Kornanteil $\geq 1\mu\text{m}$ des gemahlten Produktes beträgt dabei < 8 % vorzugsweise ≤ 3 %, wobei die Korngröße zweckmäßigerweise mittels Laserbeugungsspektrometrie bestimmt wird. Durch die Kombination elektrostatischer und mechanischer Deagglomerationsmechanismen gelingt es, eine hinsichtlich ihrer Homogenität verbesserte Verteilung der Sinteradditive in der wäßrigen Suspension und nachfolgend in den geformten und gesinterten Formteilen zu erreichen.

Als Dispergiermittel kann zum Beispiel ein Polymerisat aus α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt deren Salzen, oder es können wasserlösliche Copolymere mit Estern der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren verwendet werden.

Wird als Formgebungsverfahren die Trockenpreßtechnik angewandt, so wird zunächst ein möglichst gut riesel- und preßfähiges Sprüh- oder Wirbelschichtgranulat hergestellt. Dabei kommt der Auswahl der erforderlichen organischen Formgebungshilfsstoffe, darunter sind Binder, Weichmacher und Gleitmittel zu verstehen, im Hinblick auf optimal erreichbare Festigkeitswerte der fertiggesinterten Formteile besondere Bedeutung zu.

Die Formgebungshilfsstoffe sollen zur Vermeidung von Flockungs- und Reagglomerationsprozessen kompatibel mit den verwendeten Dispergatoren sein und deren Wirkung im Hinblick auf die Deagglomeration der anorganischen Feststoffpartikel durch einen zusätzlichen elektrostatischen und/oder sterischen Effekt unterstützen. Außerdem sollen die Suspensionen unter Anwendung geeigneter Trocknungsbedingungen zu gut rieselfähigen, preßfähigen und möglichst weichen Granulaten verarbeitet werden. Die Entstehung harter Agglomerate, die im fertigen Sinterkörper zu Defekten, darunter sind unter anderem sogenannte Ring- oder Siehporen zu verstehen, beziehungsweise zu Bereichen mit unterschiedlicher Verdichtung führen, ist unbedingt zu vermeiden.

Dies gelingt im allgemeinen mit bekannten geeigneten Kombinationen von organischen Polymeren, die als Binder z.B. Polyvinylalkohole, Polyoxazoline, Cellulosederivate, Alginate, Polysaccharide oder Monocarbonsäureester in Kombination mit Weichmachern, z.B. Glycerol oder Polyethylenglycol, und/oder Gleitmitteln, wie Olein, Ölsäure, Stearinsäure, Stearate, Wachse oder Wachsdispersionen enthalten, sowie mit jeweils angepaßten Trocknungs- und Granulierbedingungen.

Oft wird der Standpunkt vertreten, daß die Erzielung einer hohen Dichte der ungebrannten Formteile eine unabdingbare Voraussetzung zum Erreichen hoher mechanischer Formteilstigkeiten der fertig gebrannten Formteile ist. Überraschend wurde jedoch gefunden, daß dies im direkten Vergleich von speziellen organischen Additiven unter Anwendung spezieller Drucksinterbedingungen nicht immer zutrifft. So gelang es zum Beispiel bei Verwendung eines Binders in Form von wasserdispergierbarem Polyesterurethan in Kombination mit Polyoxazolin und/oder einem Fettsäure-Polyethylenglycolgemisch bei Rohleildichten von 56,5 % der theoretischen Dichte ein gleiches Festigkeitsniveau der gesinterten Formteile bei niedrigeren Preßdrücken zu erreichen wie mit bekannten Bindern enthaltend Polyvinylalkohol und Glycerol als Weichmacher, die zu Rohlingsdichten von 61,5 % der theoretischen Dichte führten. Die Herstellung dieser Formteile kann erfindungsgemäß sowohl mit dem axialen als auch, insbesondere bei rotationssymmetrischen Teilen mit großen Verhältnissen der Länge zur Dicke, mit dem isostatischen Pressen so erfolgen, daß festigkeitsbegrenzende Strukturdefekte bezüglich Anzahl und Größe minimiert beziehungsweise ganz unterbunden werden.

In der EP-A-388 214 wird die Verwendung von Polyoxazolin als Binder für in organischen Lösemitteln dispergierte anorganische Feststoffe beschrieben, mit dem Ziel, Formkörper mit hoher Rohleildichte und -festigkeit herzustellen, wohingegen sich die vorliegende Erfindung auf wässrig dispergierte Systeme bezieht. Überraschend ist außerdem die vorteilhafte Verwendung der Polyoxazoline in Kombination mit Polyesterurethanen und/oder Fettsäure-Polyethylenglycol-Dispersionen sowie deren Auswirkung auf die mechanische Festigkeit gesinteter Formkörper durch Vermeidung von Strukturdefekten.

Der direkte Nachweis der erfindungsgemäß beanspruchten Wirkung zur Vermeidung festigkeitsbegrenzender Strukturdefekte ist letztlich nur im Zusammenhang zwischen erreichter Biegebruchfestigkeit, bezie-

hungsweise Bruchspannung, sowie Größe und Position des bruchauslösenden Fehlers zu führen. Typische Formgebungsdefekte wie Granulatrelikte liegen in der Größenordnung von 20 bis 80 µm (je nach Granulatkorngröße). Sind diese bei der 4-Punktbiegeprüfung im Bereich maximaler Zugspannungen angeordnet, so würden sie die Festigkeit dieser Werkstoffe auf 1000 bzw. 500 MPa begrenzen. Dies resultiert aus der bekannten Beziehung:

$$\sigma_B = \frac{K_{IC}}{F \cdot \sqrt{\pi \cdot a_c}}$$

mit

- σ_B = Bruchspannung (Festigkeit)
- K_{IC} = kritischer Spannungsintensitätsfaktor
- F = Formfaktor ($\approx 1,13$)
- a_c = kritische Fehlergröße

Diese Fehlerarten könnten auch an polierten Anschliffen der gesinterten Formteile lichtmikroskopisch mit 100-facher Vergrößerung nachgewiesen werden und sind an erfindungsgemäß aufbereiteten, gepreßten und dicht gesinterten Formteilen nicht zu erkennen.

Andere Formgebungsverfahren, die nicht von zwischengetrockneten Produkten (z.B. Granulaten) ausgehen, sind als unkritisch hinsichtlich der obengenannten Strukturdefekte einzuschätzen, beinhalten allerdings bei nicht sachgemäßer Durchführung ebenfalls mögliche andere Störfaktoren.

Beim Schlickerguß kann der erfindungsgemäß aufbereitete Schlicker durch Einstellung des Feststoffgehaltes auf 40 bis 60 Vol.-% und einem Polymerzusatz in Form von z.B. Wachsen oder Cellulosederivaten direkt in Gipsformen oder mittels Druckschlickerguß in Kunststoffformen gegossen und entwässert werden. Es ist aber auch möglich, den aufbereiteten und mit dem Dispergiermittel versehenen Schlicker ohne weitere Polymerzusätze z.B. im Sprühtrockner zu entwässern und das für die Gießformgebung benötigte Material zu redispersieren.

Dies gilt gleichermaßen für die Herstellung einer Spritzgußmasse. Die aufbereitete und getrocknete Masse wird mit Polymerzusätzen beziehungsweise deren Kombination mit Wachsen, Paraffinen, Phthalaten, Stearin- und/oder Ölsäuren, Polyoxymethylen u.ä. in Knetmischern oder Extrudern intensiv vermischt und nachfolgend unter Anwendung von Spritzdrucken im Bereich von 5 bis 2000 bar geformt.

In Abhängigkeit von Art und Menge der als Formgebungshilfsmittel verwendeten Polymerzusätze erfolgt vor der Sinterung das Ausheizen dieser Zusätze mit unterschiedlich langen Zykluszeiten in oxidierender oder inerter Atmosphäre mit einer Maximaltemperatur von 1000 °C, vorzugsweise von 500 °C, gegebenenfalls unter Verwendung von Pulverschüttungen wie z.B. Aluminiumoxid als Einbettmittel zur Verkürzung der Zykluszeiten.

Zur Vermeidung von Konzentrationsgradienten und/oder Porenneubildung durch Entstehung und Verdampfung flüchtiger Bestandteile in Form von Si oder SiO_x soll der Volumenanteil von zu sinternden Si₃N₄-Formkörpern, bezogen auf das Gesamtvolumen des Tiegels, der das Sintergut enthält, möglichst hoch sein. Als Tiegelmateriale kann Bornitrid, mit Bornitrid beschichteter Graphit oder Siliziumnitrid verwendet werden.

Zur Erhöhung des Volumenanteils an Si₃N₄ können die Formkörper auch in ein Schüttgut aus Si₃N₄ mit Teilchengrößen von 0,3 bis 5 mm, das vorzugsweise mehr als 20 % der im Formteil vorhandenen Sinteradditive enthält, eingebettet werden. Erfindungsgemäß können als Brennhilfsmittel auch bereits entsprechend geformte und gesinterte Teile aus Si₃N₄ mit oder ohne Sinteradditive Anwendung finden, bei zylindrischen Formteilen insbesondere auch in Form von Hülisen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formteile besitzen vorzugsweise eine sehr feinkörnige Mikrostruktur, die sich dadurch auszeichnet, daß die mittlere Kornbreite $\leq 0,6$ µm, vorzugsweise $\leq 0,3$ µm, und die Kornanzahl pro Flächeneinheit $\geq 0,95 \cdot 10^6$, vorzugsweise $\geq 4 \cdot 10^6$, Körner/mm² beträgt. Gegenüber der vorherrschenden Meinung, daß für hohe Festigkeiten mittlere Streckungsgrade von mehr als 8 vorteilhaft sind, konnte erfindungsgemäß gezeigt werden, daß mittlere Streckungsgrade von nur 5 bis 7,8 zu den erfindungsgemäß angestrebten hohen mechanischen Festigkeiten führen.

Ein weiteres Gefügemerkmal der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formteile ist eine enge Kristallitbreitenverteilung, wobei vorzugsweise 95 % der Kristallite im Bereich von 0,05 µm bis 0,5 µm liegen und wobei die maximale Kornbreite vorzugsweise $\leq 1,5$ µm ist. Die Bestimmung der Gefügemerkmale erfolgt an polierten und plasmageätzten Anschliffen der gesinterten Formteile mikroskopisch mit 5000-facher Vergrößerung.

Die aus den oxidischen Sinteradditiven und dem SiO_2 an der Randzone der Si_3N_4 -Partikel gebildete amorphe Korngrenzenphase liegt in den fertig gesinterten Formteilen durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren sehr fein verteilt vor. Das zeigt sich dadurch, daß die lokale Ausdehnung der amorphen Korngrenzenphase in den Tripelpunkten durchschnittlich $0,2 \mu\text{m}$ beträgt.

Die Kombination der erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmale und die damit erreichte Reduzierung festigkeitsbegrenzender Strukturdefekte ermöglicht auf Basis eines Anteils von 8 bis 12 Gew.-% an Sinteradditiven die Herstellung von Formteilen mit Biegebruchfestigkeiten $\geq 1200 \text{ MPa}$. Spitzenwerte können sogar oberhalb 1300 MPa liegen (Vierpunktbiegeprüfung nach DIN 51110; Zugseite der Prüfkörper poliert).

Überraschend hat sich herausgestellt, daß durch den erfindungsgemäßen Temperatur-Zeit-Druck-Zyklus beim Sintern ein Teil des in den Masseansatz eingebrachten Al_2O_3 (30 bis 70 % der Gesamtmenge, nachgewiesen durch STEM) in den Si_3N_4 -Kristalliten gelöst wird. Dieser Umstand trägt beträchtlich zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der fertig gesinterten Formteile bei erhöhten Temperaturen bei.

Die K_{IC} -Werte der Formteile liegen im Bereich $7,5$ bis $11 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ (Prüfung nach DIN 51109). Wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit von $20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ und des sehr niedrigen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $2,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (gemessen im Bereich von 20 bis 1000°C) besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formteile auch eine sehr gute Thermoschockbeständigkeit. Ihr E-Modul beträgt 310 GPa , während ihre mechanische Biegebruchfestigkeit bei Prüftemperaturen von 1000°C im Bereich von 850 bis 1000 MPa liegt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formteile eignen sich besonders zur Verwendung im Maschinen-, Anlagen- und Motorenbau sowie speziell als Ein- und Auslaßventil in Verbrennungsmotoren.

Die Erfindung wird durch die nachfolgend aufgeführten Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei aber daraus eine Beschränkung auf die konkret dargestellten Ausführungsformen nicht abgeleitet werden soll.

Beispiel 1

Die in Tabelle 1 genannten oxidischen Bestandteile der Pulvermischung wurden in einer Menge von $610,5$ Gew.-Teilen in einer vorgelegten Wassermenge von $3,25$ Vol.-Teilen worin $0,5 \%$ Polycarbonsäure (Hersteller BK Ladenburg GmbH) als Dispergiermittel (mit 25% Wirkstoffanteil) enthalten ist, 20 min lang mittels Rührwerk (Dissolver) vordispersiert. Danach erfolgte die kontinuierliche Zugabe von 5265 Gew.-Teilen Si_3N_4 -Pulver Typ B mittels einer Dosierschnecke über einen Zeitraum von 10 min. Nach einer weiteren Dispergierzeit von 30 min wurde der vordispersierte Schlacker in eine Rührwerkskugelmühle mit 4 Vol.-Teilen Rauminhalt gepumpt. Die Mühle besaß eine Auskleidung und Mahlscheiben aus Si_3N_4 . Der Mahlraum war mit Si_3N_4 -Mahlkugeln der Größe 1 bis 2 mm gefüllt. Unter Nutzung eines Behälters mit Rührwerk erfolgte eine Umlaufmahlung mit einer effektiven Mahldauer von 75 min.

Nach Beendigung der Mahlung wurden dem Schlacker, bezogen auf den darin enthaltenen Feststoff, $0,5$ Gew.-% Polyvinylalkohol (@Mowiol GE 4-86, Hersteller Hoechst AG, Frankfurt/M.) und 1% Glycerol zugesetzt. Weitere Parameter der Aufbereitung und zugehörige Meßwerte enthält Tabelle 1. Danach erfolgte die Sprühtrocknung mittels Zweistoffdüse unter folgenden Bedingungen:

Luft Eintrittstemperatur:	200°C
Luft Austrittstemperatur:	90°C
Schlackerdurchsatz:	$3,3 \text{ kg/h}$
Luftmenge (Düse):	$2,9 \text{ kg/h}$

Das auf diese Weise hergestellte Granulat besitzt folgende Eigenschaften

Schüttdichte:		0,97 g/cm ³
Auslaufzeit aus einer 7-mm-Düse:		4,5 s/100g
Restfeuchte:		0,8 %
Granulatgröße:	d ₁₀ :	29µm
	d ₅₀ :	64µm
	d ₉₀ :	105µm
Feinanteil < 24µm:		6 %.

Das Granulat wurde dann mit dem isostatischen Preßverfahren bei einem Preßdruck von 2000 bar zu Zylinderkörpern mit 13 mm Durchmesser und 120 mm Länge geformt.

Nach Ausheizen der organischen Preßhilfsmittel erfolgte die Sinterung unter folgenden Bedingungen:

- 15 $T_{\max} = 1865 \text{ °C}$;
 erste Temperaturstufe: $0,945 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 17 min, bei einem N₂-Druck von 0,4 MPa;
 zweite Temperaturstufe: $0,975 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 40 min bei einem N₂-Druck von 4,5 MPa;
 20 Temperaturerhöhung auf T_{\max} und Druckerhöhung auf 10 MPa über eine Druckhaltezeit von 15 min.
 Die auf diese Weise erzielten Formteileigenschaften sind in Tabelle 2 im einzelnen angegeben.

Beispiel 2:

- 25 Die Ausgangspulver wurden gemäß Beispiel 1 gemischt, gemahlen und nach Abschluß der Mahlung ohne weiteren Polymerzusatz unter sonst gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 sprühgetrocknet.
 Danach erfolgte die Redispergierung des oben genannten Pulvers mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-%. Bezogen auf die Pulvereinwaage, wurde dann ein Zusatz von 0,5 % eines Dispergators vom Typ KV 5088, Hersteller Zschimmer & Schwarz GmbH, Lahnstein, und 3 % KST-Wachs (Hoechst AG) zugesetzt.
 30 Der Schlicker wurde über einen Zeitraum von 2 h unter Rühren homogenisiert und dann in konventionelle Gipsformen zu Stäben vergossen. Nach einer Zeit von 1 h wurden die Grünteile entformt, über einen Zeitraum von 24 h bei einer Temperatur von 30 °C getrocknet und wie in Beispiel 1 gesintert.

Beispiel 3:

- 35 Die Pulveraufbereitung und -trocknung erfolgte wie im Beispiel 2. Danach wurde das Material mit organischen Komponenten in einem Knetmischer über eine Zeit von 2 h bei einer Temperatur von 190 °C intensiv vermischt. Die Organik setzt sich wie folgt zusammen:
 74,3 % Polyoxymethylen 52021 (Hersteller Hoechst AG)
 40 19,2 % Polyethylenglycol (Hoechst AG)
 6,4 % Mikrowachs C (Hersteller Hoechst AG)
 Das durch Abkühlen im Knetter granuliertes Material wurde sodann in einer Spritzgußmaschine bei 185 °C Düsentemperatur mit einem Einspritzdruck von 135 MPa zu Stäben gespritzt. Die Grünteile wurden in einem Ausheizofen über eine Zeit von 48 h auf 400 °C aufgeheizt und so die organischen Bestandteile
 45 vollständig entfernt. Die Sinterung erfolgt gemäß Beispiel 1; die resultierenden Formteileigenschaften enthält Tabelle 2.

Beispiel 4:

- 50 Si₃N₄-Pulver Typ A wird gemäß Beispiel 1 und den in Tabelle 1 für Pulver A genannten Bedingungen mit Sinteradditiven vermischt, gemahlen und sprühgetrocknet.
 Prismatische Formteile mit den Abmessungen 20 x 20 x 55 mm wurden mit dem isostatischen Naßmatrizenverfahren bei 2500 bar gepreßt und unter den wie folgt geänderten Bedingungen gegenüber Beispiel 1 gesintert:
 55 Die Haltezeit bei allen 3 Temperaturstufen betrug 40 min. Der Druckaufbau erfolgte auf 1,2 MPa bei Erreichen der ersten Temperaturstufe und auf 5 MPa, nachdem 1/4 der Haltezeit der zweiten Temperaturstufe gesintert waren. Danach wurde der Druck auf 8 MPa erhöht und bis zum Ende der Temperaturhaltezeit konstant gehalten. Die daraus resultierenden Formteileigenschaften enthält Tabelle 2.

Tabelle 1

Pulvereigenschaften, chemische Zusammensetzung der Pulvermischung, Parameter der Aufbereitung:		
Pulvereigenschaften	Typ A	Typ B
Anteil α -Si ₃ N ₄ [%]	96,5	98
O-Gehalt [%]	1,8	1,5
C-Gehalt [%]	0,15	0,1
Kation. Verunreinig. [%]	0,05	0,025
mittl. Korngröße [μ m] ¹⁾	0,3	0,45
spez. Oberfläche [m ² /g]	19,3	12
Pulvermischung:	A	B
Si ₃ N ₄ [Gew. %]	87,5	87,7
Y ₂ O ₃ [Gew. %]	8,2	8,2
Al ₂ O ₃ [Gew. %]	4,1	4,1
HfO ₂ [Gew. %]	0,2	---
Aufbereitung:		
Feststoffgehalt [%]	65	65
pH-Wert	10	9,5
effektive Mahldauer [min]	75	75
Mahlkugelabrieb		
[% bezogen auf Feststoff]	0,2	0,2
spez. Oberfläche des		
Mahlgutes [m ² /g]	19,5	14
O-Zunahme [%]	0,65	0,5
mittlere Korngröße des		
Mahlgutes [μ m]	0,3	0,38
Kornanteil > 1 μ m [%]	1,0	2,5

¹⁾ Meßmethode: Laserbeugungsspektrometrie

Tabelle 2

Formteileigenschaften:				
Beispiel Nr.	1	2	3	4
Dichte [% d. th. Dichte]	99,2	99,0	98,8	99,0
Biegebruchfestigkeit ¹⁾ [MPa] bei Raumtemperatur	1308	1312	1180	943
Weibullmodul	20	22	25	26
Bruchzähigkeit ²⁾ K _{IC} [MPa• \sqrt m]	9	8,8	8,5	7,5
Gefügeparameter:				
Streckungsgrad ³⁾	6,5	7,5	7,0	5
mittlere Kornbreite [μ m]	0,22	0,25	0,32	0,6
Kornanzahl [10 ⁶ /mm ²]	5,3	4,5	3,5	0,95

¹⁾ Prüfung nach DIN 51110

²⁾ Prüfung nach DIN 51109

³⁾ Verhältnis der Kristallitlänge zur Kristallitbreite, ermittelt an einem mittels Rasterelektronenmikroskop mit 5000-facher Vergrößerung dargestellten Mikrogefüge durch Vermessenvon mindestens 40 Kristalliten mit parallelen Kristallitkanten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer homogenen und feinkristallinen Siliziumnitridkeramik, bei dem keramisches Pulver gemahlen, mit Formgebungshilfsmitteln gemischt, die Mischung zu Formteilen geformt und die Formteile anschließend unter Stickstoffatmosphäre gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in einem Mehrstufenprozess bei Temperaturen T_{\max} im Bereich von 1700 bis 1900 °C unter Anwendung von Gasdrucken im Bereich von 0,2 bis 50 MPa erfolgt, wobei in einer ersten Temperaturstufe eine Temperatur von 0,9 bis $0,96 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 10 bis 50 min bei einem N_2 -Druck von 0,2 bis 1,2 MPa gehalten wird und wobei in einer zweiten Temperaturstufe eine Temperatur von 0,97 bis $0,985 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 20 bis 80 min bei einem N_2 -Druck von 3 bis 6 MPa gehalten wird, und daß danach die Temperaturerhöhung auf T_{\max} und die Druckerhöhung auf 7 bis 50 MPa erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ab einer Temperatur von 1000 °C bis zu der ersten Temperaturstufe ein N_2 -Druck von 0,3 bis 0,6 MPa vorliegt, daß in der ersten Temperaturstufe eine Temperatur von $0,945 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 12 bis 25 min bei einem N_2 -Druck von 0,3 bis 0,6 MPa gehalten wird, daß in der zweiten Temperaturstufe eine Temperatur von $0,975 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 30 bis 50 min bei einem N_2 -Druck von 4 bis 5 MPa gehalten wird, und daß danach die Temperaturerhöhung auf T_{\max} und die Druckerhöhung auf 7 bis 10 MPa erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckhaltezeit auf der Endstufe 30 bis 100 min beträgt, vorzugsweise 60 bis 90 min, daß die Aufheizgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 35 K/min liegt und daß die Druckerhöhung mit einer Geschwindigkeit von 0,25 bis 1,2 MPa/min erfolgt, vorzugsweise von 0,5 bis 1,1 MPa/min.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus hochreinem Si_3N_4 -Ausgangspulver mit guter Sinterreaktivität und mit Sinteradditiven in Form von Al_2O_3 und mindestens eines weiteren Oxides der Gruppe IV b des Periodensystems in wäßriger Suspension in einem pH-Bereich von 8 bis 10,5 so dispergiert, gemischt und gemahlen, beziehungsweise deagglomeriert wird, daß die Sauerstoffaufnahme während der Aufbereitung kleiner als 0,75 %, vorzugsweise $\leq 0,5$ %, bleibt und daß der Kornanteil $\geq 1 \mu m$ des gemahlenden Produktes < 8 %, vorzugsweise ≤ 3 %, beträgt, wobei als Dispergiermittel Polymerisate aus α, β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt deren Salzen, oder wasserlösliche Copolymere mit Estern der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Formen mittels Schlickergießen, Druckschlickergießen, Druckfiltrieren, Foliengießen, Extrudieren, Spritzgießen oder Trockenpressen erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Formgebungshilfsmittel für das Trockenpressen ein wasserdispergierbares Polyesterurethan in Kombination mit einem Polyoxazolin und/oder einer Fettsäure-Polyethylenglycoldispersion in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht an zu formendem Pulver, und daß die Verdichtung von rotationssymmetrischen Bauteilen mit Hilfe des isostatischen Preßverfahrens durchgeführt wird.
7. Formteil hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine feinkörnige Mikrostruktur mit einer mittleren Kornbreite $\leq 0,6 \mu m$, vorzugsweise $\leq 0,3 \mu m$, einer Kornanzahl pro Flächeneinheit von $\geq 0,95 \cdot 10^6$, vorzugsweise von $\geq 4 \cdot 10^6$, Körner/ mm^2 und eine enge Kristallitgrößenverteilung besitzt, bei der die Kornbreite von 95 % der Kristallite im Bereich von 0,05 μm bis 0,5 μm liegt und wobei die maximale Kornbreite vorzugsweise $\leq 1,5 \mu m$ ist.
8. Formteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gefüge besitzt, bei dem die aus den oxidischen Sinteradditiven und SiO_2 an der Randzone der Si_3N_4 -Partikel gebildete amorphe Korngrenzphase eine lokale Ausdehnung in den Tripelpunkten von durchschnittlich 0,2 μm besitzt.
9. Formteil nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Bruchzähigkeit K_{IC} im Bereich 7,5 bis 11 $MPa \cdot \sqrt{m}$, eine Wärmeleitfähigkeit von 20 W/m·K, einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $2,4 \cdot 10^{-6}/K$ (gemessen im Bereich von 20 bis 1000 °C), einen E-Modul von ≥ 300

GPa und eine mechanische Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur von ≥ 900 MPa, vorzugsweise ≥ 1200 MPa und bei einer Prüftemperatur von 1000°C im Bereich von 850 bis 1000 MPa besitzt.

10. Verwendung eines Formteils nach einem der Ansprüche 7 bis 9 im Maschinen-, Anlagen- und Motorenbau, zum Beispiel als Ein- oder Auslaßventil in Verbrennungsmotoren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 610 848 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94101801.2

(51) Int. Cl.⁵: **C04B 35/58**

(22) Anmeldetag: 07.02.94

(30) Priorität: 11.02.93 DE 4304033

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.94 Patentblatt 94/33

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(68) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 30.11.94 Patentblatt 94/48

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESellschaft**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Riedel, Günter, Dr.**
Am Flachsland 54
D-65779 Kelkheim (DE)
Erfinder: **Krüner, Hartmut, Dr.**
Taunusstrasse 52
D-65817 Eppstein (DE)

Erfinder: **Boberski, Cornelia, Dr.**
Sulzbacher Strasse 33
D-65835 Liederbach (DE)

Erfinder: **Hessel, Friedrich, Dr.**
Raiffeisenstrasse 18
D-55124 Mainz (DE)

Erfinder: **Böcker, Wolfgang, Dr.**
Am Königsberg 9
D-65817 Eppstein (DE)

Erfinder: **Heinrich, Jürgen, Dr.**
Geschwister-Scholl-Strasse 37
D-95100 Selb (DE)

Erfinder: **Steiner, Matthias**
Längenauer Strasse 6
D-95100 Selb (DE)

Erfinder: **Dötsch, Petra**
Martin-Pöhlmann-Strasse 18
D-95100 Selb (DE)

Erfinder: **Rosenfelder, Ottmar, Dr.**
Lindenfelsstrasse 40
D-95100 Selb (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten keramischen Bauteilen aus Siliziumnitrid mit hoher mechanischer Festigkeit.

(57) Bei dem Verfahren zur Herstellung einer homogenen und feinkristallinen Siliziumnitridkeramik, wird keramisches Pulver gemahlen, mit Formgebungshilfsmitteln gemischt, die Mischung zu Formteilen geformt und die Formteile anschließend unter Stickstoffatmosphäre gesintert. Das Sintern erfolgt erfindungsgemäß in einem Mehrstufenprozess bei Temperaturen T_{\max} im Bereich von 1700 bis 1900 °C unter Anwendung von Gasdrücken im Bereich von 0,2 bis 50 MPa. In einer ersten Temperaturstufe wird eine Temperatur von 0,9 bis $0,96 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 10 bis 50 min bei einem N_2 -Druck von 0,2 bis 1,2 MPa gehalten während in einer zweiten Temperaturstufe eine Temperatur von 0,97 bis $0,985 \cdot T_{\max}$ über eine Zeitdauer von 20 bis 80 min bei einem N_2 -Druck von 3 bis 6 MPa gehalten wird. Danach erfolgt die Temperaturerhöhung auf T_{\max} und die Druckerhöhung auf 7 bis 50 MPa.

EP 0 610 848 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1801

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 336 377 (K.K. TOYOTA CHUO KENKYUSHO) * Seite 3, Zeile 1-2; Ansprüche 1,4,5; Beispiele 12,76,77 * ---	7,9,10	C04B35/58
X,P	DE-A-41 26 510 (M. HERRMANN ET AL.) * Anspruch 1; Tabelle 1 * ---	7,9,10	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 20, 14. Mai 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 160968, 'Silicon nitride sinters with high density and strength' * Zusammenfassung * & JP-A-59 018 165 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 30. Januar 1984 ---	1-4	
A	EP-A-0 419 757 (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP.) * Ansprüche 1-24 * -----	4-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	30. September 1994		Hauck, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP 94 10 1801 (P4/C03)